



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 195 25 658 C 1

⑥① Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 03 C 17/04**  
C 03 C 17/25  
B 41 M 1/34  
C 03 C 14/00  
C 09 D 11/02

②① Aktenzeichen: 195 25 658.1-45  
②② Anmeldetag: 14. 7. 95  
④③ Offenlegungstag: —  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 28. 11. 96

DE 195 25 658 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

SEKURIT SAINT-GOBAIN Deutschland GmbH & Co.  
KG, 52066 Aachen, DE

⑦② Erfinder:

Schäfer, Wolfgang, Dr., 52074 Aachen, DE; Goerenz,  
Walter, 52477 Alsdorf, DE; Schmidt, Helmut, Prof.  
Dr., 66130 Saarbrücken, DE; Mennig, Martin, Dr.,  
66287 Quierschied, DE; Kalleder, Axel, 66125  
Saarbrücken, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 41 32 652 A1  
DE 38 09 937 A1  
DE-OS 24 24 599  
US 29 27 045

⑤④ Einbrennbare Druckpaste zum Bedrucken von Glasoberflächen und Verfahren zur Herstellung der Druckpaste

⑤⑦ Eine einbrennbare Druckpaste zum Bedrucken von Glas-  
oberflächen besteht aus einer niedrigschmelzenden Glas-  
komponente, anorganischen Farbpigmenten und einer orga-  
nischen Bindemittelkomponente zur Einstellung der für den  
Druckvorgang erforderlichen Fließeigenschaften und zur  
Erzielung einer ausreichenden Festigkeit nach dem Trock-  
nen. Die anorganischen Farbpigmente sind als solche mit  
einer 0,5 bis 5 µm dicken Schicht eines Glases oder eines  
einer Glaszusammensetzung entsprechenden thermisch ver-  
festigten Gels umhüllt. Die Umhüllung der Farbpigmente  
erfolgt nach einem Sol-Gel-Verfahren.

DE 195 25 658 C 1

Die Erfindung betrifft eine einbrennbare Druckpaste zum Bedrucken von Glasoberflächen, mit einer niedrigschmelzenden Glaskomponente, anorganischen Farbpigmenten und einer organischen und/oder anorganischen Bindemittelkomponente zur Einstellung der für den Druckvorgang erforderlichen Fließeigenschaften und zur Erzielung einer ausreichenden Festigkeit der aufgedruckten Schicht nach dem Trocknen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Druckpaste.

Emailartige Einbrennfarben werden häufig zu Dekorationszwecken oder aus technischen Gründen auf Glaskörper, beispielsweise auf Glasscheiben, aufgebracht und bei hohen Temperaturen eingebrannt. In großem Umfang wird diese Technik bei Autoglasscheiben eingesetzt, wenn die Glasscheiben nach der Klebmethode in den Fensterrahmen der Karosserie eingebaut werden. In diesem Fall wird üblicherweise eine rahmenförmige Schicht aus einer für sichtbares Licht und für UV-Strahlen undurchlässigen Einbrennfarbe mit Hilfe des Siebdruckverfahrens auf die Glasscheiben aufgedruckt. Die aufgedruckte Schicht wird nach einem Trocknungsvorgang im Zuge eines nachfolgenden Biege- und/oder Vorspannvorgangs eingebrannt. Die eingebrannte Emailschiicht hat den Zweck, die Durchsicht durch die Glasscheibe von außen auf den Klebebereich zu verhindern und außerdem den Kleber vor UV-Strahlen zu schützen, die zu einer Versprödung des Klebers im Laufe der Zeit führen können. Druckpasten der gattungsgemäßen Art und ein Verfahren zur Herstellung einer mit einer eingebrannten Emailschiicht versehenen Verbundglasscheibe sind beispielsweise aus der DE 41 32 652 A1 bekannt.

Die bekannten Druckpasten zum Herstellen solcher emailartiger Schichten verwenden als Farbpigmente hochschmelzende Mineralien, beispielsweise Kupfer-Chrom-Mangan-Spinelle ( $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MnO}$ ) für die Farbe schwarz, Mischungen aus diesen Spinellen mit Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) für die Farbe grau, oder Mischungen der Spinelle aus Sn, V, Fe, Zr, Si, Co, Al, Ni und Ca für andere gewünschte Farbtöne. Die niedrigschmelzende Glaskomponente liegt in der Druckpaste ebenso wie die Farbpigmente in Form eines feingemahlten Pulvers vor. Beim Einbrennvorgang, der beispielsweise bei einer Temperatur zwischen 500 und 700°C durchgeführt wird, schmilzt die Glaskomponente unter teilweise oder vollständiger Umhüllung der Farbpigmente, so daß nach dem Abkühlen eine mit der Oberfläche des Glassubstrats fest verbundene emailartige Schicht gebildet wird.

Als Farbpigmente werden bei den bekannten Druckpasten thermisch und chemisch stabile anorganische Materialien oder Stoffe verwendet, das heißt nur solche Stoffe, die sich bei der Einbrenntemperatur nicht thermisch zersetzen oder mit anderen Bestandteilen der Druckpaste oder mit der Umgebungsatmosphäre chemisch reagieren und dadurch ihre Farbe oder ihre sonstigen Eigenschaften verändern. Das bedeutet, daß man in der Auswahl geeigneter Farbpigmente eingeschränkt ist und nur sehr stabile oxidische Mineralien verwendet, nämlich die weiter oben genannten Spinelle. Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) zum Beispiel läßt sich bisher als Farbpigment nicht einsetzen, da er bei der Einbrenntemperatur zu Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) aufoxidiert wird, der jedoch als solcher nicht mehr die gewünschten Färbungseigenschaften hat.

Wenn es sich bei den bedruckten Glasgegenständen um Glasscheiben handelt, beispielsweise um Autoglas-

scheiben, dann bereitet das Recyclen der bedruckten Glasscheiben durch Zugabe von mit einer derartigen bekannten Emailschiicht versehenen Glasscherben zu dem Gemenge beim Erschmelzen des Glases in vielen Fällen Schwierigkeiten. Falls es sich um Mineralien mit sehr hoher Schmelztemperatur handelt, kann es nämlich vorkommen, daß die Farbpigmente als solche in der Glasschmelze erhalten bleiben. Bei anderen Farbpigmenten kann es vorkommen, daß diese zwar als gelöste Oxide sich in der Glasschmelze verteilen, jedoch die Eigenschaften des Glases in unerwünschter Weise beeinflussen, indem sie beispielsweise die Viskosität der Glasschmelze, die Farbe der daraus hergestellten Glasscheiben und/oder andere physikalische Eigenschaften der Glasschmelze und/oder der Glasscheiben verändern. Aus diesem Grund ist es bisher nicht möglich, Glasscheiben, die mit einer eingebrannten Emailschiicht der bekannten Zusammensetzungen versehen sind, beispielsweise für die Herstellung von optisch hochwertigem Floatglas zu recyceln.

Aus der DE 38 09 937 A1 ist ein Verfahren zum Herstellen von Baustoffen mit farbgebenden Eigenschaften bekannt, bei dem die Farbpigmente in Glas eingeschmolzen werden, um die Farbpigmente als solche gegenüber Witterungseinflüssen oder gegenüber aggressiven Medien wie Säure, Salz und Wasser unempfindlich zu machen. Als Farbpigmente werden hierbei hauptsächlich lumineszierende oder phosphoreszierende Substanzen verwendet.

Mit einer Glasschicht überzogene Farbpigmente sind auch aus der DE-OS 24 24 599 bekannt. In diesem Fall finden als Farbpigmente hauptsächlich Bleichchromat, Cadmiumgelb, Cadmiumrot, Kobaltviolett, Ultramarin, Preußischblau und Chromgrün Verwendung. Durch den Glasüberzug wird den Pigmenten eine verbesserte Abriebfestigkeit und chemische Beständigkeit verliehen. Anwendung finden diese Pigmente bei Tinten, Farben, Kunststoff- und Kautschukprodukten.

Ein Verfahren zur Herstellung von glasbeschichteten Farbpigmenten ist auch aus der US 2927.045 bekannt. Diese Druckschrift befaßt sich mit der farbigen Beschichtung von Mineralgranulaten, wobei die Farbpigmente in einem wasserlöslichen Alkalisilikat dispergiert und nach Zusatz eines Silikons auf das Granulat aufgebracht und eingebrannt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einbrennfähige Druckpasten zum Bedrucken von Glasoberflächen bereitzustellen, die beim Recyclen des bedruckten Glases nicht stören, so daß mit derartigen Emailschiichten versehene Glasscherben auch beim Erschmelzen von optisch hochwertigem Floatglas eingesetzt werden können. Außerdem sollen die Druckpasten vorteilhafte Eigenschaften beim Druckvorgang und beim Einbrennvorgang aufweisen.

Gemäß der Erfindung wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die Druckpaste Farbpigmente enthält, die aus Kohlenstoff, Titanitrid, Magnetit, Hämatit und/oder Kupferchromit bestehen und mit einer 0,5 bis 5 µm dicken Schicht eines Glases oder eines einer Glaszusammensetzung entsprechenden thermisch verfestigten Gels umhüllt sind.

Durch die erfindungsgemäße Verwendung von Pigmenten, die vollständig von einer dichten Hülle eines Glases oder eines thermisch verdichteten Gels als Vorstufe eines entsprechenden Glases eingeschlossen sind, werden verschiedene günstige Wirkungen erreicht. So entstehen zum Beispiel durch die Umhüllung grundsätzlich mehr oder weniger kugelförmige Partikel mit run-

der oder abgerundeter Oberfläche. Dadurch ergeben sich günstigere Fließeigenschaften der Druckpaste, wodurch der Anteil und die Zusammensetzung der Bindemittelkomponente optimiert werden können.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der Erfindung besteht darin, daß in der Druckpaste, abgesehen von der Bindemittelkomponente, nur Körner bzw. kugelförmige Körper mit einer Glasoberfläche vorliegen. Das hat zur Folge, daß beim Einbrennvorgang die Glaskörper an ihren Berührungsstellen leichter zusammensintern, so daß gegebenenfalls der Einbrennvorgang bei einer niedrigeren Temperatur erfolgen oder bei vorgegebener Einbrenntemperatur eine höherschmelzende Glaszusammensetzung verwendet werden kann.

Die glas- oder gelartige Umhüllung der Pigmentkörner kann eine Zusammensetzung aufweisen, die der Zusammensetzung der niedrigschmelzenden Glaskomponente der Druckpaste entspricht. In diesem Fall ist es möglich, die Menge des Glaspulvers in der Druckpaste zu verringern oder sogar auf den Zusatz von Glaspulver zu der Druckpaste ganz zu verzichten. Die niedrigschmelzende Glaskomponente ist in der Druckpaste dann ganz oder teilweise in Form der Farbpigmente umgebenden Glashüllen vorhanden. Bei dieser Ausführungsform der Erfindung wird automatisch eine außerordentlich gleichmäßige und homogene Verteilung der Farbpigmente in der eingebrannten Emailschiicht sichergestellt, da weder Anhäufungen reiner Farbpigmente noch größere Stellen reiner Glasmatrix ohne eingelagerte Farbpigmente entstehen können.

Die Erfindung hat darüber hinaus die vorteilhafte Wirkung, daß die Druckpasten, sofern die niedrigschmelzende Glaskomponente allein von der Umhüllung der Pigmentkörner gebildet wird, bei niedrigerer Temperatur eingebrannt werden können. Es ist nämlich unter Umständen nicht erforderlich, die Einbrenntemperatur so hoch zu wählen, daß die Glaskomponente vollständig aufschmilzt, vielmehr kann es in diesem Fall genügen, daß die ein Pigmentkorn enthaltenden Glaskügelchen nur durch Sintern eine zusammenhängende Schicht bilden. Auf diese Weise lassen sich zum Beispiel auch mehr oder weniger poröse Emailsichten erzeugen, was in manchen Fällen erwünscht sein kann.

Da die erfindungsgemäß verwendeten Farbpigmente von einer geschlossenen Schutzhülle umgeben sind, kommen sie während des Einbrennprozesses weder mit der Umgebungsatmosphäre noch mit eventuellen Reaktionspartnern innerhalb der Druckpaste in unmittelbaren Kontakt. Dabei kommt der Dicke der Umhüllung sowie ihrer Zusammensetzung eine wesentliche Bedeutung zu. Die Zusammensetzung und die Dicke der glas- oder gelartigen Schutzhülle müssen dabei nämlich so gewählt werden, daß die Schutzwirkung zumindest für den Zeitraum des eigentlichen Einbrennvorgangs voll erhalten bleibt.

Für die erfindungsgemäße Druckpaste werden insbesondere Farbpigmente verwendet, deren Einsatz bisher nicht in Frage kam, weil sie durch Oxidation oder Reduktion beim Einbrennvorgang ihre Farbe veränderten oder ihre färbende Funktion vollständig verloren. Bei der Erfindung kommen deshalb Eisenoxide, wie Magnetit, ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und/oder Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und/oder Kohlenstoff in Form von Ruß oder Graphit als Farbpigmente zum Einsatz, das heißt solche Farbpigmente, die beim Recyceln beschichteter Glasscheiben nicht stören, da sie, wie z. B. Kohlenstoff, bei der Schmelztemperatur des Glases vollständig verbrennen und gasförmig entweichen, oder die, wie z. B. bestimmte Metalloxide, sich

in der Glasschmelze lösen und als nicht störende Oxide Bestandteile des Glases werden.

Grundsätzlich kann die glas- oder gelartige Schutzhülle um die Farbpigmente aus den Oxiden der unterschiedlichsten Elemente bestehen, und zwar aus den Oxiden der Elemente Silizium, Blei, Wismut, Zink, Titan, Zirkonium, Aluminium, Bor, Phosphor, Calcium, Magnesium, Natrium und/oder Kalium. Bewährt haben sich zum Beispiel Umhüllungen aus reinem  $\text{SiO}_2$ , sowie Umhüllungen aus dem Zweikomponentensystem  $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$  im Bereich von 70–90 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und 10–30 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Auch Umhüllungen aus dem Dreistoffsystem  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  im Bereich von 70–90 Gew.-%  $\text{PbO}$ , 5–15 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$  und 5–15 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , oder aus dem Vierkomponentensystem  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZnO}$  haben sich für den erfindungsgemäßen Zweck bewährt, und zwar aus diesem Vierstoffsystem insbesondere mit Zusammensetzungen von 65–92 Gew.-%  $\text{PbO}$ , 5–20 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 2–10 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und 1–5 Gew.-%  $\text{ZnO}$ .

Die Umhüllung der Farbpigmente mit der glas- oder gelartigen Schicht erfolgt mit Hilfe des bekannten Sol-Gel-Verfahrens, indem die Farbpigmente mit einem Sol umgeben werden, das durch anschließende Temperaturbehandlung im Bereich der Transformationstemperatur des daraus resultierenden Glases verdichtet wird.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand verschiedener Ausführungsbeispiele erläutert.

#### Beispiel 1

Es wird eine Druckpaste auf der Basis eines Vierkomponenten-Glases der Zusammensetzung 83,0 Gew.-%  $\text{PbO}$ , 13,0 Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 2,4 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und 1,6 Gew.-%  $\text{ZnO}$  als niedrig schmelzende Glaskomponente mit einer Schmelztemperatur von etwa 610°C und Kupferchromit ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) als Farbpigment hergestellt. Die Glaskomponente soll in der Druckpaste ausschließlich in Form einer glasartigen bzw. einer verdichteten gelartigen Umhüllung der Pigmentkörner vorliegen.

Zu diesem Zweck werden in einem 1 l-Zweihaalsrundkolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter 120,0 g Blei(II)-nitrat und 4,2 g Zinkacetat-Dihydrat in 600 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 12,0 ml 0,1 M Salpetersäure und anschließend mit 7,98 ml Tetraethoxysilan (TEOS) versetzt. Nach Erwärmung der Lösung auf 60°C wird eine Mischung von 37,81 ml Trimethylborat (TMB) in 24 ml Ethanol tropfenweise hinzugegeben. Die Lösung wird bei dieser Temperatur 3 Stunden lang gerührt. Man erhält auf diese Weise ein farbloses transparentes Sol.

In dem so erhaltenen Sol werden mittels Ultraschall-Desintegration 97,4 g pulverförmiges Kupferchromit ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) dispergiert.

Die Pigment-Sol-Dispersion wird einem Sprühtrocknungsprozeß unterworfen, wobei die Temperatur der Zerstäubungsdüse auf 130°C gehalten wird. Man erhält auf diese Weise ein schwarzes Pulver, das aus mit dem getrockneten Gel umhüllten Pigmentkörnern besteht. Die Gelschicht enthält, bedingt durch die für die Synthese verwendeten Ausgangsstoffe, organische Restgruppen. Diese organischen Restgruppen werden durch eine 2-stündige Temperaturbehandlung bei 475°C entfernt. Dabei wird gleichzeitig die Umhüllung verdichtet.

Dem auf diese Weise erhaltenen Pulver werden 43 g eines handelsüblichen Siebdrucköls, das beispielsweise 18 Gew.-% eines Harzbestandteils und 82 Gew.-% ei-

nes schwerflüchtigen Lösungsmittels wie Terpentinöl enthält, als organisches Bindemittel zugegeben. Nach gründlichem Mischen und Homogenisieren der Mischung erhält man die fertige Druckpaste. Die Druckpaste wird nach dem üblichen Siebdruckverfahren auf eine Floatglasscheibe aufgedruckt und bei einer Temperatur zwischen 120 und 180°C 5 Minuten lang getrocknet. Anschließend wird die Druckschicht bei einer Temperatur von etwa 600°C eingebrannt. Die so entstehende emailartige Dekorschicht besteht zu 50% aus der Glaskomponente und zu 50% aus Pigment.

#### Beispiel 2

Es wird eine Druckpaste auf der Basis eines Dreikomponentenglases der Zusammensetzung 89,6 Gew.-% PbO, 5,2 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 5,2 Gew.-% SiO<sub>2</sub> als niedrigschmelzende Glasfritte mit einer Schmelztemperatur von etwa 580°C, und Graphit als Farbpigment hergestellt. Die Glaskomponente soll in der Druckpaste wieder ausschließlich in Form der glasartigen Umhüllung der Graphitkörner vorliegen.

Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehensweise wird ein transparentes farbloses Sol hergestellt aus 26,59 g Bleinitrat Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 100 ml Wasser, 2,6 ml 0,1 M Salpetersäure, 3,61 g Tetraethoxysilan (TEOS) und 3,10 g Trimethylborat (TMB) in 3,0 ml Ethanol. In dem so erhaltenen Sol werden mittels Ultraschall-Desintegration 8,6 g Graphit dispergiert. Die Dispersion wird wiederum einem Sprühtrocknungsprozeß unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 1 unterworfen. Das auf diese Weise erhaltene schwarze Pulver wird einer 2-stündigen Temperaturbehandlung bei 475°C unterworfen, wodurch die organischen Restgruppen in der die Pigmente umhüllenden Gelschicht entfernt werden. Anschließend werden dem Pulver 15,0 g des entsprechenden Gels anstelle eines organischen Bindemittels zugegeben. Hierdurch wird gleichzeitig der Glaskörperanteil des später eingebrannten Emails erhöht. Nach Mischen und Homogenisieren erhält man die fertige Druckpaste, die mit Hilfe des Siebdruckverfahrens auf Floatglasscheiben aufgedruckt und bei Einbrenntemperaturen zwischen 500 und 700°C eingebrannt wird.

Mit derartigen Emailschichten versehenen Glasscherben können problemlos dem Gemenge einer Floatglaschmelze beigemischt werden, da der das Farbpigment bildende Kohlenstoff in der Glasschmelze zu CO<sub>2</sub> verbrennt und gasförmig entweicht.

#### Beispiel 3

Es wird eine Druckpaste hergestellt, die ein niedrigschmelzendes Glaspulver als Glasfritte und Farbpigmente aus mit einer hochschmelzenden Glasumhüllung versehenen Magnetitkörnern enthält. Die hochschmelzende Glasumhüllung der Magnetitkörner besteht aus einem Zweikomponenten-Borosilikatglas der Zusammensetzung 83 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 17 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und hat eine Schmelztemperatur von etwa 1110°C. Die hochschmelzende Glasumhüllung schmilzt beim Einbrennvorgang nicht auf, sondern behält ihre Schutzwirkung während dieses Prozesses vollständig bei und löst sich erst bei einem eventuellen Wiedereinschmelzen der mit der Schicht versehenen Glasscherben in der Glaschmelze beim Recyclingprozeß auf.

Zur Herstellung des Sols werden 7 ml Ethanol, 81,07 g Tetraethoxysilan (TEOS) und 15 ml 0,15 M Salzsäure miteinander vermischt. Nach der Hydrolyse des TEOS

werden 32,22 ml Trimethylborat (TMB) tropfenweise zugegeben. Die Lösung wird anschließend 2 Stunden lang bei 50°C gerührt. Anschließend werden 15 ml 0,15 M Salzsäure und 20 g Magnetitpulver zugegeben und im Ultraschallbad dispergiert. Die Sprühtrocknung der so erhaltenen Dispersion erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.

Das auf diese Weise erhaltene Pulver aus beschichteten Pigmentkörnern wird bei einer Temperatur von 700°C in einer Stickstoff-Atmosphäre mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 K/min, einer Haltezeit von 1 Stunde bei 700°C und einer Abkühlgeschwindigkeit von etwa 5 K/min getempert.

9,0 g dieses so hergestellten Pulvers werden mit 21,0 g Glasfritten-Pulver und 12,0 g Siebdrucköl vermischt und homogenisiert. Man erhält so die fertige Druckpaste, die in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 und 2 beschrieben auf eine Floatglasscheibe aufgedruckt und eingebrannt wird.

#### Beispiel 4

Es wird wie im Beispiel 3 eine Druckpaste hergestellt, die eine niedrigschmelzende Fritte in Form von Glaspulver sowie Farbpigmente aus Magnetit enthält, die von einer hochschmelzenden Glasschicht aus einem Borosilikatglas umhüllt sind. Das Borosilikatglas besteht aus 84,1 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 15,9 Gew.-% SiO<sub>2</sub> und hat eine Schmelztemperatur von etwa 1130°C.

Die Herstellung des Sols erfolgt in der gleichen Weise wie in Beispiel 3, wobei in diesem Fall 7 ml Ethanol, insgesamt 34,8 ml 0,15 M Salzsäure, 93,87 g Tetraethoxysilan, 21,78 g Trimethylborat und 20 g Magnetitpulver zum Einsatz kommen. Auch die Sprühtrocknung wird wie in den vorausgehenden Beispielen beschrieben durchgeführt.

Die thermische Nachbehandlung des nach der Sprühtrocknung vorliegenden Pulvers zur Verdichtung der gelartigen Umhüllung unter Entfernung der organischen Gruppen erfolgt in diesem Fall bei 800°C in Stickstoff-Atmosphäre. Durch die auf diese Weise vorgenommene Beschichtung der Magnetitkörner verschiebt sich die zur Oxidation des Magnetits erforderliche Temperatur von 280°C auf 780°C, gemessen mit Hilfe der Differential-Thermo-Analyse bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min in Luft.

Das so hergestellte Pigmentpulver aus glasumhüllenden Magnetitkörnern wird wie in Beispiel 3 beschrieben zur Druckpaste weiterverarbeitet. Die mit einem derartigen Email versehenen Glasscheiben sind recyclefähig und können dem Floatglasgemenge beigemischt werden.

#### Beispiel 5

Es wird wie beim Beispiel 3 eine Druckpaste hergestellt, die eine niedrig schmelzende Glasfritte in Form von Glaspulver sowie Farbpigmente aus Magnetit enthält, die von einer hochschmelzenden Glasumhüllung umgeben sind. Die Glasumhüllung besteht in diesem Fall aus einem Phosphorborosilikatglas der Zusammensetzung 67,4 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 21,7 Gew.-% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 10,9 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dieses Glas hat eine Schmelztemperatur von etwa 1170°C.

Die Herstellung des Sols erfolgt wieder in ähnlicher Weise wie in Beispiel 3, indem 20 ml Ethanol, 87,6 ml 0,15 M Salzsäure, 270 ml Tetraethoxysilan (TEOS), 117,7 ml Trimethylborat (TMB), 27,2 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 50 g

Magnetit zum Einsatz kommen. Ethanol, TEOS und die Hälfte der Salzsäure werden vermischt. Nach der Hydrolyse des TEOS wird das TMB tropfenweise zugegeben und die Lösung 2 Stunden lang bei 50°C gerührt. Anschließend werden die restliche Salzsäure, danach das  $P_2O_5$  und zuletzt das Magnetitpulver zugegeben und 5 min im Ultraschallbad dispergiert. Die Sprühtrocknung erfolgt analog zu Beispiel 1.

Das nach der Sprühtrocknung vorliegende Pulver aus beschichteten Pigmentkörnern wird zur thermischen Verdichtung bei 720°C in Stickstoff-Atmosphäre mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 K/min, einer Haltezeit bei 720°C von 1 Stunde und einer Abkühlgeschwindigkeit von ca. 5 K/min getempert.

Das so hergestellte Pigmentpulver aus glasumhüllten Magnetitkörnern wird wie in Beispiel 3 beschrieben zur Druckpaste weiterverarbeitet. Die mit einem derartigen Email versehenen Glasscheiben sind recyclefähig und können dem Floatglasgemenge beigemischt werden.

#### Patentansprüche

1. Einbrennbare Druckpaste zum Bedrucken von Glasoberflächen, mit einer niedrigschmelzenden Glaskomponente, anorganischen Farbpigmenten und einer organischen und/oder anorganischen Bindemittelkomponente zur Einstellung der für den Druckvorgang erforderlichen Fließeigenschaften und zur Erzielung einer ausreichenden Festigkeit der aufgedruckten Schicht nach dem Trocknen, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckpaste Farbpigmente enthält, die aus Kohlenstoff, Titannitrid, Magnetit, Hämatit und/oder Kupferchromit bestehen und mit einer 0,5 bis 5 µm dicken Schicht eines Glases oder eines einer Glaszusammensetzung entsprechenden thermisch verfestigten Gels umhüllt sind.
2. Druckpaste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die die Farbpigmente umhüllende Glasschicht aus Oxiden der Elemente Si, Pb, Bi, Zn, Ti, Zr, Al, B, P, Ca, Mg, Na und/oder K besteht.
3. Druckpaste nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die die Farbpigmente umhüllende Glas- oder thermisch verfestigte Gelschicht aus dem Vierkomponenten-System  $PbO-B_2O_3-SiO_2-ZnO$  mit 65 bis 92 Gew.-%  $PbO$ , 5 bis 20 Gew.-%  $B_2O_3$ , 2 bis 10 Gew.-%  $SiO_2$  und 1 bis 5 Gew.-%  $ZnO$  besteht.
4. Druckpaste nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die die Farbpigmente umhüllende Glas- oder thermisch verfestigte Gelschicht aus dem Dreikomponentensystem  $PbO-B_2O_3-SiO_2$  mit 70 bis 90 Gew.-%  $PbO$ , 5 bis 15 Gew.-%  $B_2O_3$  und 5 bis 15 Gew.-%  $SiO_2$  besteht.
5. Druckpaste nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die die Farbpigmente umhüllende Glas- oder thermisch verfestigte Gelschicht aus dem Zweikomponentensystem  $SiO_2-B_2O_3$  mit 70 bis 90 Gew.-%  $SiO_2$  und 10 bis 30 Gew.-%  $B_2O_3$  besteht.
6. Druckpaste nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die die Farbpigmente umhüllende thermisch verfestigte Gelschicht aus  $SiO_2$  besteht.
7. Druckpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die niedrigschmelzende Glaskomponente ausschließlich durch die glasartige oder gelartige Umhüllung der Farbpig-

mente gebildet ist.

8. Druckpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die niedrigschmelzende Glaskomponente teilweise durch die glasartige oder gelartige Umhüllung der Farbpigmente und teilweise durch eine zusätzliche Glasfritte gebildet ist.

9. Druckpaste nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die glasartige oder gelartige Umhüllung der Farbpigmente die gleiche Zusammensetzung aufweist wie die Glasfritte.

10. Druckpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die glasartige oder gelartige Umhüllung der Farbpigmente eine andere Zusammensetzung mit einer höheren Schmelztemperatur aufweist als die Glasfritte.

11. Druckpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbpigmente mit einer nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellten Umhüllung versehen sind.

12. Verfahren zur Herstellung einer einbrennbaren Druckpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 11, mit einer niedrigschmelzenden Glaskomponente, anorganischen Farbpigmenten und einer organischen und/oder anorganischen Bindemittelkomponente, dadurch gekennzeichnet, daß als Farbpigmente Kohlenstoff, Titannitrid, Magnetit, Hämatit und/oder Kupferchromit verwendet werden, die nach dem Sol-Gel-Verfahren mit einer 0,5 bis 5 µm dicken Schicht eines einer Glaszusammensetzung entsprechenden Gels umhüllt werden, das durch eine anschließende Temperbehandlung bei Temperaturen im Bereich der Transformationstemperatur des daraus resultierenden Glases in das entsprechende Glas überführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperbehandlung der gelbeschichteten, redoxempfindlichen Farbpigmente in einer Schutzgasatmosphäre vorgenommen wird.

- Leerseite -

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**